

510,477

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085017 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 2/08, 2/06

(74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03745

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 973.4 11. April 2002 (11.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖRTZ, Hans-Helmut [DE/DE]; Am Wurmberg 11, 67251 Freinsheim (DE). LUINSTR, Gerrit [NL/DE]; Burgstrasse 6, 68165 Mannheim (DE). WIELANDT, Wolfram [DE/DE]; Philosophenweg 67/9, 72076 Tübingen (DE). HENES, Michael [DE/DE]; Reutlinger Str. 8, 72127 Jettenburg (DE). LINDNER, Ekkehard [DE/DE]; Gabriel-Biel-Strasse 17, 72076 Tübingen (DE).

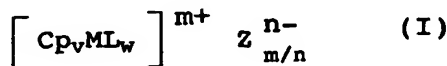
— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF POLYOXYMETHYLENE AND SUITABLE (II) CATALYSTS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYOXYMETHYLEN UND DAFÜR GEEIGNETE KATALYSATOREN II

alkenyl, aryl, heteroaryl, aralkyl, COOR², COR², CN or NO₂, R² = H, alkyl, aryl or aralkyl, v = 1 or 2, each L independently = nitrile, CO or a ligand which may be displaced by CO, w = a whole number from 0 to 4, Z = an anion and m and n independently = a whole number from 1 to 3.(57) Abstract: A method for the production of polyoxymethylene is disclosed by the bringing in contact of a formaldehyde source with a catalyst of formula (I), where M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh or Ir, Cp = cyclopentadienyl ligands C₅H_(5-u) R¹_u, where u = 0 to 5, R¹ = alkyl,(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel (I), worin M für Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh oder Ir steht, Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden C₅H_(5-u) R¹_u steht, worin u für 0 bis 5 steht und R¹ für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, COOR², COR², CN oder NO₂ steht, und R² für H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht, v für 1 oder 2 steht, jedes L unabhängig für ein Nitril, CO oder einen durch CO verdrängbaren Liganden steht, w für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, Z für ein Anion steht, und m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen.

WO 03/085017 A1

Herstellung von Polyoxymethylen und dafür geeignete Katalysatoren II

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator und einen dafür geeigneten Katalysator.
10 tor.

Das bei der Homopolymerisation von Formaldehyd entstehende Polyoxymethylen ist ein Polymer mit wiederkehrenden CH_2O -Einheiten. Bei der Copolymerisation von Formaldehyd mit cyclischen Ethern oder Formalen sind die CH_2O -Ketten durch Einheiten unterbrochen,
15 die aus den cyclischen Ethern bzw. Formalen stammen. Die Bezeichnung Polyoxymethylen wird im Folgenden sowohl für das Homo- als auch für das Copolymer verwendet.

20 Polyoxymethylen und Verfahren zu dessen Herstellung durch Homo- oder Copolymerisation von Formaldehyd unter Verwendung von Metallkomplexen als Katalysatoren sind bekannt. So beschreibt die WO 94/09055 die Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Epoxiden, THF und Trioxan, in Anwesenheit eines Katalysators der
25 allgemeinen Formel MZ_sQ_t , wobei M für ein Metall steht, mindestens ein Z für ein perfluoriertes Alkylsulfonat steht und die gegebenenfalls noch vorhandenen weiteren Z für Oxo oder für ein monovalentes Monoanion stehen, Q für einen neutralen Liganden, s für 2 bis 5 und t für 0 bis 6 steht. Des weiteren erfolgt die Polymeri-
30 sation in Anwesenheit eines Carbonsäureanhydrids, eines Acylchlorids oder einer Carbonsäure mit einem pK_a -Wert in Wasser von weniger als 2 als Beschleuniger. Konkret ist die Polymerisation von Trioxan in Anwesenheit von Ytterbiumtriflat beschrieben. Nachteilig sind dabei die unbefriedigenden Ausbeuten auch bei langen Re-
35 aktionsdauern.

Die bekannten Verfahren weisen lange Induktionszeiten auf, insbesondere, wenn die Formaldehydquelle nicht hochrein ist. Dies kann sogar zum völligen Ausbleiben der Polymerisation führen. Die In-
40 duktionszeit ist die Zeit, die vom Mischen der Formaldehydquelle mit dem Katalysator bis zum "Anspringen" der Polymerisation vergeht. Eine lange Induktionszeit bedeutet lange Verweilzeiten der Reaktanden im Reaktor, was unwirtschaftlich ist.

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren mit niedriger Induktionszeit bereitzustellen, das vorzugsweise gegenüber Verunreinigungen und Wasserspuren in der Formaldehydquelle tolerant ist.

5

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel I

10



worin

15

M für Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh oder Ir steht,

Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_{(5-u)}\text{R}^1_u$ steht, worin

20

u für 0 bis 5 steht und

R^1 jeweils unabhängig für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroar-
ryl, Aralkyl, COOR^2 , COR^2 , CN oder NO_2 steht, und

25

R^2 für H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

v für 1 oder 2 steht,

30

jedes L unabhängig für ein Nitril, CO oder einen durch CO verdrängbaren Liganden steht,

w für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht,

35

Z für ein Anion steht, und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen.

40 Vorzugsweise werden keine Carbonsäureanhydride, keine Acylchloride und keine Carbonsäuren mit einem pK_a -Wert in Wasser von weniger als 2 als Beschleuniger eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung umfasst der Ausdruck "Alkyl"
45 lineare, verzweigte und cyclische Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um C_1 - C_{20} -Alkyl-, insbesondere C_1 - C_6 -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Iso-

butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl oder um C₃-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Bei den halogenierten Resten handelt es sich vorzugsweise um
5 chlorierte und/oder fluorierte, besonders bevorzugt um fluorierte, insbesondere um perfluorierte Reste, insbesondere Alkylreste.

Aryl steht vorzugsweise für C₆-C₁₄-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl,
10 Anthracenyl, Phenantrenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl. Die Arylreste können bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste tragen.

Aralkyl steht vorzugsweise für C₇-C₂₀-Aralkyl, wie Benzyl oder Phenylethyl.

15

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst lineare, verzweigte und cyclische Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um C₂-C₂₀-Alkenylgruppen, insbesondere um C₂-C₆-Alkenylgruppen, wie Ethenyl, Propenyl, Isopropenyl, n-Butenyl, Isobutenyl, n-Pentenyl und n-
20 Hexenyl oder um C₅-C₈-Cycloalkenyl, wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl oder Cyclooctenyl.

In Formel I steht M bevorzugt für Mo oder W.

25 Cp steht vorzugsweise für einen Cyclopentadienyl-Liganden C₅H_(5-u)R¹_u, worin R¹ für Methyl, CHO, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CN oder NO₂ steht. Besonders bevorzugte Cyclopentadienyl-Liganden Cp sind solche, in denen R¹ für CHO, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃ oder COOC₂H₅ steht und u für 1 oder 2 steht. Insbesondere
30 steht R¹, wenn u für 1 steht, für CHO, COCH₃, COC₂H₅ oder COOCH₃; wenn u für 2 steht, steht R¹ insbesondere für COOC₂H₅, wobei die beiden Reste R¹ benachbart oder nicht benachbart sein können. R¹ kann für Methyl stehen, wenn u für 5 steht.

35 Die Liganden L stehen für ein Nitril, CO oder für einen Liganden, der durch CO aufgrund der höheren Affinität von CO zum Zentralatom, z.B. Mo, aus der Koordinationssphäre eines Komplexes verdrängbar ist. Die Verdrängbarkeit eines Liganden durch einen anderen korreliert im Allgemeinen mit dessen Stellung in der spektrochemischen Reihe der Liganden, so dass als Liganden L neben CO
40 solche Liganden geeignet sind, die zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung führen als CO. Ein Ligand wird dann als durch CO verdrängbar betrachtet, wenn er aus einem Komplex in fester oder gelöster Form (in Toluol oder CH₂Cl₂) bei einem Druck von weniger
45 als 100 bar CO durch thermische oder photochemische Einwirkung durch CO verdrängbar ist.

4

Bevorzugt ist L ausgewählt unter Nitrilen, CO, Alkenen, durch CO verdrängbaren Aminen, durch CO verdrängbaren Ethern, Carbonsäureestern, cyclischen Kohlensäureestern, Epoxiden, Halbacetalen, Acetalen und Nitroverbindungen.

5

Der Ausdruck "Nitril" umfasst insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^3CN , worin R^3 für gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste steht. Besonders bevorzugt steht R^3 für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl. Geeignete Nitrile sind z.B. Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril.

10

Durch CO verdrängbare Amine sind insbesondere aromatische Amine und Amine mit sterisch abgeschirmtem Stickstoffatom. Geeignete Amine sind z.B. Diisopropylamin, N,N-Dimethylanilin und Diphenylamin.

15

Durch CO verdrängbare Ether sind insbesondere sowohl offenkettige Ether mit elektronenziehenden und/oder sterisch anspruchsvollen Resten als auch cyclische Ether. Zu den bevorzugten offenkettigen Ethern gehören Diphenylether und Methyl-tert.-butylether. Bevorzugte cyclische Ether sind Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan.

20

Carbonsäureester umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^4COOR^5 , wobei R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander wie R^3 definiert sind. R^4 kann auch für H stehen. R^4 und R^5 können auch eine verbrückende Einheit bilden. Vorzugsweise stehen R^4 und R^5 jeweils unabhängig für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder Phenyl. Geeignete Carbonsäureester sind beispielsweise Methylacetat und Ethylacetat.

25

30

Cyclische Kohlensäureester umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^6OCOOR^7 , wobei R^6 und R^7 gemeinsam eine C_2-C_4 -Alkylenbrücke bilden, die teilweise oder vollständig halogeniert oder einen bis vier Alkylreste tragen kann. Geeignete cyclische Kohlensäureester sind z.B. Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

35

Epoxide umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

40

$R^8R^9C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} \end{array} CR^{10}R^{11}$, worin R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig wie R^3 definiert sind oder für H stehen.

Geeignete Epoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.

45

5

Halb- bzw. Vollacetale umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^{12}OCR^{13}R^{14}OH$ bzw. $R^{12}OCR^{13}R^{14}OR^{15}$, worin R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} jeweils unabhängig wie R^3 definiert sind, wobei R^{13} und R^{14} auch für H stehen oder gemeinsam eine C_3 - C_7 -Alkylenbrücke bilden können und R^{12} und R^{15} auch eine C_2 - C_4 -Alkylenbrücke bilden können, wobei diese durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. Geeignete Acetale sind z.B. Trioxan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxepan oder Cyclopentanondimethylacetal.

10 Nitroverbindungen umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^{16}NO_2$, wobei R^{16} wie R^3 definiert ist. Geeignete Nitroverbindungen sind beispielsweise Nitromethan und Nitrobenzol.

Besonders bevorzugt sind die Liganden L ausgewählt unter Acetonitril und CO und insbesondere stehen sie für CO.

w steht vorzugsweise für 1 bis 4.

Z steht für ein Anion, vorzugsweise für ein Anion, das sich von einer Brönsted-Säure ableitet, deren pKs-Wert kleiner als der der Essigsäure ist oder für ein sogenanntes nicht koordinierendes Anion. Der Begriff "nicht koordinierendes Anion" ist dem Fachmann bekannt. Es handelt sich um solche Anionen, bei denen die Ladung über mehrere Atome effektiv verteilt ist, so dass keine punktzentrierten Ladungen vorliegen. Besonders bevorzugt steht Z für ein Halogenid, Sulfonat der allgemeinen Formel $ROSO_2^-$, wobei R für Alkyl, teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl oder Aryl steht, wie Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat oder p-Toluolsulfonat, Carboxylat der allgemeinen Formel $R'COO^-$, worin R' wie R definiert ist und besonders bevorzugt für vollständig halogeniertes Alkyl, insbesondere für perfluoriertes Alkyl, steht, wie Trifluoracetat, komplexes Borat, wie Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat, komplexes Phosphat, wie Hexafluorophosphat, komplexes Arsenat, wie Hexafluoroarsenat, oder komplexes Antimonat, wie Hexafluoro- oder Hexachloroantimonat. Insbesondere steht Z für Chlorid, Trifluormethansulfonat oder für Trifluoracetat.

Der Katalysator I wird vorzugsweise in einer Menge von 1 ppm bis 1 Mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 1000 ppm und insbesondere von 50 bis 500 ppm, bezogen auf die Formaldehydquelle, eingesetzt.

Der Katalysator I wird vorzugsweise vor der Verwendung bei der Polymerisation hergestellt. Die Herstellung erfolgt nach üblichen Verfahren zur Herstellung von Cyclopentadienylmetallkomplexen. Beispielsweise wird dabei ein Alkalisalz des entsprechenden Cyclopentadienids, beispielsweise das Natrium- oder das Lithium-

salz, mit einem Carbonylkomplex des Metalls M und anschließend mit einem Alkylierungsmittel, beispielsweise mit Methyljodid, umgesetzt. Anschließend wird der entstandene Komplex mit der korrespondierenden Brönsted-Säure von Z oder mit einem Salz von Z
5 zum Katalysator I umgesetzt.

Als Formaldehydquelle wird vorzugsweise Formaldehyd, Trioxan, Tetraoxan oder Paraformaldehyd oder Gemische davon und besonders bevorzugt Formaldehyd oder Trioxan oder Gemische davon eingesetzt.
10 setzt. Trioxan, das cyclische Trimer des Formaldehyds, und Paraformaldehyd, ein Oligomer mit 2 bis 100 Formaldehydeinheiten, werden entweder vor dem Einsetzen in die Polymerisationsreaktion depolymerisiert oder vorzugsweise als solche eingesetzt und im Laufe der Reaktion gespalten.

15 Die Formaldehydquelle weist vorzugsweise einen Reinheitsgrad von wenigstens 95 %, besonders bevorzugt von wenigstens 98 % und insbesondere von wenigstens 99 % auf. Insbesondere enthält die Formaldehydquelle maximal 0,002 Gew.-% an Verbindungen mit aktivem
20 Wasserstoff, wie Wasser, Methanol oder Ameisensäure, bezogen auf das Gewicht der Formaldehydquelle. Das erfindungsgemäße Verfahren toleriert jedoch auch Formaldehydquellen mit einem geringeren Reinheitsgrad und einem höheren Gehalt an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Lösungs-, Suspensions-, Gasphasen- oder Massepolymerisation erfolgen.

Bei der Polymerisation in Lösung oder in Suspension wählt man
30 günstigerweise ein im Wesentlichen wasserfreies aprotisches organisches Reaktionsmedium, das unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist und weder mit dem Katalysator noch mit der Formaldehydquelle reagiert. Bei der Polymerisation in Lösung soll das Lösungsmittel geeigneterweise außerdem den Katalysator und die Formaldehydquelle lösen und vorzugsweise das gebildete Polyoxymethylen nicht oder nur schlecht lösen. Bei der Suspensionspolymerisation ist auch die Formaldehydquelle nicht im Lösungsmittel löslich, wobei man gegebenenfalls Dispergierhilfsmittel verwendet, um eine bessere Verteilung der Formaldehydquelle im Reaktionsmedium zu erreichen. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt
40 unter gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die teilweise oder vollständig halogeniert sein können, gegebenenfalls substituierten Alicyclen, gegebenenfalls substituierten kondensierten Alicyclen, gegebenenfalls substituierten Aromaten, acyclischen und cyclischen Ethern,
45 falls substituierten Aromaten, acyclischen und cyclischen Ethern,

Polyetherpolyolen und anderen polar-aprotischen Lösungsmitteln wie Sulfoxiden und Carbonsäurederivaten.

- Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise
- 5 Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Decan oder Gemische davon. Geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder Trichlorethan. Zu den geeigneten Aromaten zählen Benzol, Toluol, die Xylole, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol und Biphenyl. Geeignete Alicyclen umfassen Cyclopentan, Cyclohexan, Tetralin und Decahydronaphthalin. Geeignete acyclische Ether sind beispielsweise Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Butylmethylether; geeignete cyclische Ether umfassen Tetrahydrofuran und Dioxan. Zu den geeigneten
- 10 Polyetherpolyolen zählen z.B. Dimethoxyethan und Diethylenglycol. Ein geeignetes Sulfoxid ist beispielsweise Dimethylsulfoxid. Zu den geeigneten Carbonsäurederivaten zählen Dimethylformamid, Ethylacetat, Acetonitril, Acrylsäureester und Ethylencarbonat.
- 20 Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind bei der Lösungspolymerisation unter folgenden ausgewählt: n-Hexan, Cyclohexan, Methylenchlorid, Chloroform, Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Geeignet sind auch alle Gemische
- 25 davon.

- Bei der Lösungspolymerisation wird die Formaldehydquelle vorzugsweise in einer Konzentration von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung,
- 30 eingesetzt. Die Polymerisation in Lösung kann auch als sogenannte Einblaspolymerisation erfolgen. Dabei wird die Formaldehydquelle, insbesondere Formaldehydgas, kontinuierlich in eine Lösung, die den Katalysator enthält, eingeblasen.

- 35 Geeignete Reaktionsmedien für die heterogene Suspensionspolymerisation umfassen vorzugsweise geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe.

- Die Polymerisation kann auch in Masse durchgeführt werden, wenn
- 40 als Formaldehydquelle Trioxan verwendet wird. Trioxan wird dabei als Schmelze eingesetzt; Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck werden entsprechend eingestellt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die Reihenfolge, in der die Formaldehydquelle und der Katalysator I der Reaktionszone zugeführt werden, nicht entscheidend wichtig. Bevorzugt wird jedoch die Formaldehydquelle vorgelegt und der Katalysator hinzugefügt.

5

Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -40 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 0 bis 150 °C. Die Lösungspolymerisation und die Suspensionspolymerisation erfolgen insbesondere bei 20 bis 100 °C und speziell bei 30 bis 90 °C. Die Mas-

10 sepolymerisation erfolgt vorzugsweise bei einer solchen Temperatur, dass die Formaldehydquelle, speziell Trioxan, und das Polymerisat in geschmolzener Form vorliegen. Insbesondere beträgt die Temperatur in Abhängigkeit vom Druck 60 bis 120 °C, speziell 60 bis 100 °C.

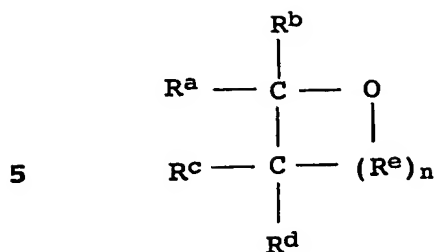
15

Der Reaktionsdruck beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 bar und insbesondere 1 bis 5 bar.

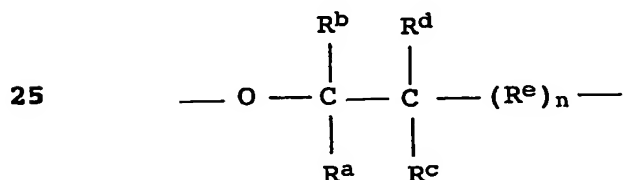
Geeignete Reaktionsapparate sind die dem Fachmann für die jeweiligen Polymerisationsarten bzw. Polymerisationsbedingungen als
20 geeignet bekannten Reaktoren.

Die obigen Ausführungen gelten sowohl für die Homopolymerisation der Formaldehydquelle als auch für die Copolymerisation der Formaldehydquelle mit cyclischen Ethern oder Formalen, die nachfolgend auch als Co-Monomere bezeichnet werden.
25

Homopolymeres Polyoxymethylen wird thermisch relativ leicht abgebaut, d.h. zu oligomerem oder monomerem Formaldehyd depolymerisiert. Dies wird auf die Anwesenheit von Halbacetalgruppen an den Kettenenden des Polyoxymethylens zurückgeführt. Durch Copolymerisation von Formaldehyd mit Comonomeren, wie cyclischen Ethern und/oder Formalen, kann das gebildete Polyoxymethylen stabilisiert werden. Diese Comonomere werden in die Polyoxymethylenkette
30 eingebaut. Bei thermischer Belastung des Polymeren wird die Polyoxymethylenkette solange abgebaut, bis das Kettenende durch eines der oben genannten Comonomere gebildet wird. Diese sind thermisch wesentlich schlechter abbaubar, sodass die Depolymerisation zum Stillstand kommt und das Polymer stabilisiert ist. Geeignete der-
35 artige Comonomere sind cyclische Ether, insbesondere solche der Formel



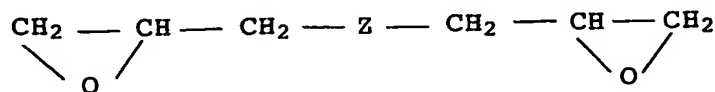
- wobei R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff
 10 oder für eine gegebenenfalls halogenierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen, R^e für eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - C_4 -Alkyl- oder C_1 - C_4 -Haloalkyl- substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxy-methylengruppe steht und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht.
- 15 Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- und Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.
- 20 Durch ihre Mitverwendung werden neben den aus der Formaldehydquelle stammenden $-\text{CH}_2\text{O}-$ Wiederholungseinheiten solche der Formel



- 30 in die erhaltenen Polyoxymethylencopolymere eingebaut.

Wahlweise kann neben einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether ein drittes Monomer, vorzugsweise eine bifunktionelle Verbindung der Formel

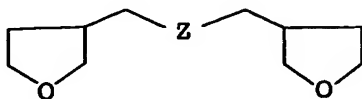
35



40

und/oder

45



10

wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- (R= C₁-C₈-Alkylen oder C₂-C₈-Cycloalkylen) ist, mitverwendet werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, nur um einige Beispiele zu nennen.

Besonders bevorzugt verwendet man als Comonomere Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan, insbesondere 1,3-Dioxepan.

Die Comonomere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das in der Formaldehydquelle enthaltene Formaldehyd, eingesetzt.

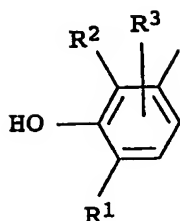
Die Comonomere können entweder gemeinsam mit der Formaldehydquelle vorgelegt werden oder gemeinsam mit der Formaldehydquelle zu dem vorgelegten Katalysator zugegeben werden. Alternativ können sie dem Reaktionsgemisch aus Formaldehydquelle und Katalysator hinzugefügt werden.

Verwendet man als Comonomere cyclische Ether, so besteht die Gefahr, dass diese, insbesondere wenn sie vor der Verwendung längere Zeit gelagert wurden, Peroxide enthalten. Peroxide verlängern zum einen die Induktionszeit der Polymerisation und verringern zum anderen aufgrund ihrer oxidativen Wirkung die thermische Stabilität des gebildeten Polyoxymethylens. Aus diesem Grund setzt man vorzugsweise cyclische Ether ein, die weniger als 0,0015 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,0005 Gew.-% Peroxide, angegeben als Wasserstoffperoxid und bezogen auf die Menge des eingesetzten cyclischen Ethers, enthalten.

Um den oxidativen Abbau der erhaltenen Polyoxymethylene zu verhindern, setzt man diesen vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole als Antioxidationsmittel zu. Als sterisch gehinderte Phenole eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel

5



in Betracht, in der R¹ und R² für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und R³ für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe stehen.

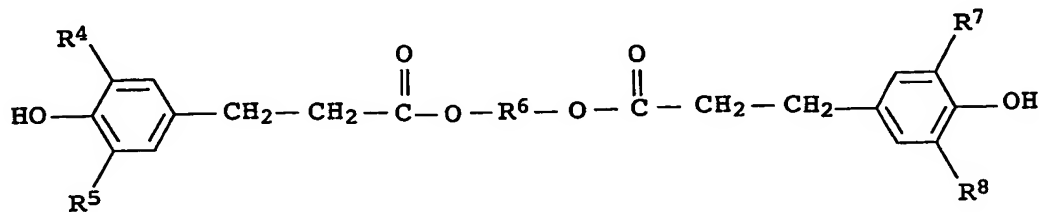
Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US-A 4,360,617) beschrieben.

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

20

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

25

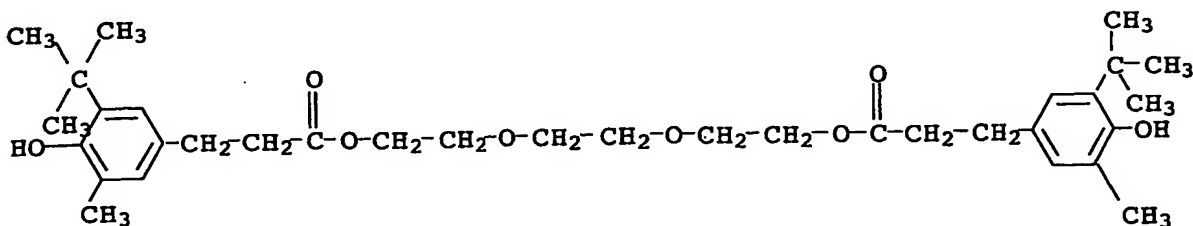


30

wobei R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R⁶ einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

Bevorzugte Verbindungen, die dieser Form entsprechen, sind

40

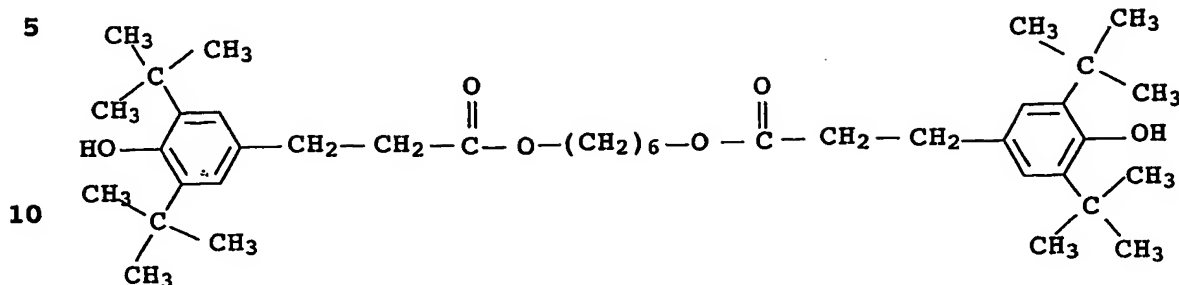


45

12

(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)

und



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

15

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-
 20 bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox®
 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-
 phenyl)-propionat] und das vorstehend beschriebene Irganox® 245

Als besonders wirksam und daher vorzugsweise verwendet, haben
 25 sich die folgenden Verbindungen erwiesen,
 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol),
 1,6-Hexandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-
 propionat] (Irganox® 259),
 Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-
 30 propionat],
 Distearyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,
 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-
 -butyl-4-hydroxycinnamat,
 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin,
 35 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlor-
 benzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol,
 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol),
 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin und
 40 N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

Die sterisch gehinderten Phenole, die einzeln oder als Gemisch
 eingesetzt werden können, können entweder dem Monomergemisch
 oder dem fertigen Polymerisat zugesetzt werden. Im letzteren Fall
 45 wird das Polymerisat gegebenenfalls aufgeschmolzen, um eine bes-
 sere Dispersion des Antioxidationsmittels zu erzielen.

13

Die Antioxidationsmittel werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Monomergemischs bzw. des erhaltenen Polymerisats, eingesetzt.

Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung des durch Homopolymerisation einer Formaldehydquelle gebildeten Polyoxymethylens ist das "Verschließen" der halbacetalischen Endgruppen, d.h. deren Umsetzung zu Funktionalitäten, die thermisch nicht leicht abgebaut werden. Hierzu wird das Polyoxymethylen beispielsweise mit Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden, Carbonaten oder Halbacetalen umgesetzt oder cyanethyliert.

Bei dieser Variante erfolgt die Polyoxymethylen-Stabilisierung in einem sich der Polymerisation anschließenden, separaten Schritt. Die Stabilisierung des Polyoxymethylens durch Copolymerisation mit den Comonomeren, die keinen separaten Schritt erfordert, ist daher bevorzugt.

20

Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion wird der Katalysator vorzugsweise mit einem Desaktivierungsmittel versetzt. Geeignete Desaktivierungsmittel umfassen Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine, Alkohole, basische Salze, wie Alkali- und Erdalkali-

hydroxide und -carbonate oder Borax und auch Wasser. Anschließend wird der desaktivierte Katalysator und das Desaktivierungsmittel vorzugsweise durch Auswaschen mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton oder Methylenchlorid, vom Polymerisat getrennt. Da aber der Katalysator I auch in sehr geringen Mengen verwendet werden kann, kann auf die Nachbehandlung des Polyoxymethylens zur Entfernung des Katalysators gegebenenfalls auch verzichtet werden.

Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion kann überschüssiges Monomer, das noch in der Reaktionszone vorhanden ist, beispielsweise destillativ, durch Ausblasen mit einem Gasstrom, z.B. Luft oder Stickstoff, durch Entgasen, durch Lösungsmittelextraktion oder durch Waschen mit einem wässrigen Gemisch, oder mit einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, entfernt werden.

40

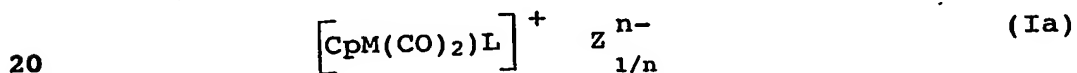
Die Gewinnung des Polyoxymethylens erfolgt in der Regel durch Entfernen des Lösungsmittels bzw. bei der Massepolymerisation durch Abkühlen und gegebenenfalls Granulieren der Schmelze. Eine bevorzugte Aufarbeitung der Massepolymerisation umfasst das Austragen, Abkühlen und Granulieren der Polymerschmelze bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit einer Flüssigkeit, insbesondere von Was-

ser, und ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-100 06 037 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erzielt man Induktionszeiten, die
 5 im für technische Anwendungen optimalen Bereich von einigen Sekunden bis wenige Minuten liegen. Gleichzeitig ist die dafür benötigte Katalysatormenge gering. Das erfindungsgemäß herstellbare Polyoxymethylen weist zahlenmittlere Molmassen von deutlich über
 10 M_n wenigstens 9000 g/mol, besonders bevorzugt wenigstens 10000 g/mol. Die gewichtsmittlere Molmasse M_w beträgt bevorzugt wenigstens 20000 g/mol, besonders bevorzugt wenigstens 30000 g/mol. Der Polydispersitätsindex PDI (M_w/M_n) beträgt vorzugsweise weniger als 4, besonders bevorzugt weniger als 3.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator der Formel Ia



worin

M für Mo oder W steht,

25

Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^1$ oder $\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^1_2$ steht, worin R^1 für CHO, COCH₃, COOCH₃ oder COOC₂H₅ steht,

L für CO oder CH₃CN steht,

30

Z für ein Anion steht und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

35 Vorzugsweise steht R^1 im Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^1$ für CHO, COCH₃ oder COOCH₃ und im Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^1_2$ für COOC₂H₅, wobei im letzteren Fall die einzelnen Reste R^1 benachbart oder nicht benachbart sein können.

40 Z steht vorzugsweise für Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat oder Hexafluoroantimonat und insbesondere für Trifluormethansulfonat.

Die gemachten Ausführungen bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten entsprechend für den erfindungsgemäßen Katalysator.

15

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

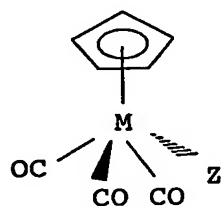
5

1. Herstellung der Katalysatoren

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte unter Schutzgas. Folgende Katalysatoren wurden synthetisiert:

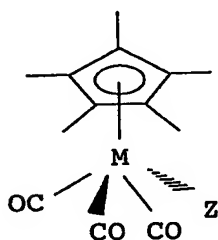
10

15



- I.1: M = Mo; Z = CF₃SO₃
 I.2: M = W; Z = CF₃SO₃
 I.5: M = Mo; Z = BF₄
 I.6: M = Mo; Z = CF₃COO

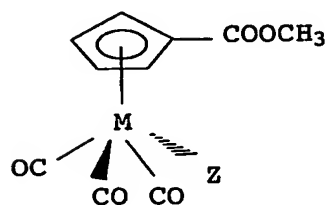
20



- I.3: M = Mo; Z = CF₃SO₃
 I.4: M = W; Z = CF₃SO₃

25

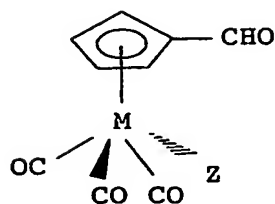
30



- I.7: M = Mo; Z = CF₃SO₃
 I.8: M = W; Z = CF₃SO₃

35

40



- I.9: M = Mo; Z = CF₃SO₃

45

16

1.1 Synthese von I.1 und I.2

Die Katalysatoren der Formeln I.1 und I.2 wurden entsprechend dem vom M. Appel et al. in J. Organomet. Chem. 1987, 322, 77 beschriebenen Verfahren hergestellt.

1.2 Synthese von I.3 und I.4

Die Herstellung der Katalysatoren I.3 und I.4 erfolgte ebenfalls entsprechend dem von M. Appel et al. in J. Organomet. Chem. 1987, 322, 77 beschriebenen Verfahren.

1.3 Synthese von I.5

Auch die Synthese des Katalysators I.5 erfolgte nach dem von M. Appel et al. in J. Organomet. Chem. 1987, 322, 77 beschriebenen Verfahren.

1.4 Synthese von I.6

20

Die Herstellung des Katalysators I.6 erfolgte nach dem von R. B. King et al. in J. Organomet. Chem. 1968, 15, 457 beschriebenen Verfahren.

25 1.5 Synthese von I.7

5,901 g (33,5 mmol) Cyclopentadienylnatrium-1,4-Dioxankomplex wurden mit 9,008 g (100,0 mmol) Dimethylcarbonat in 70 ml Tetrahydrofuran zum Rückfluß erhitzt. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylcarbonat destillativ entfernt und der Rückstand mit 150 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 4,68 g (32,03 mmol) Methylcarboxycyclopentadienylnatrium. 2,913 g (19,94 mmol) Methylcarboxycyclopentadienylnatrium wurden mit 4,854 g (18,39 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 80 ml Tetrahydrofuran versetzt, 24 h lang zum Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 4,55 g (32,06 mmol) Methyljodid versetzt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigem Methyljodids im Vakuum wurde das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen (aktiviertes Kieselgel; Cyclohexan:Dichlormethan = 5:2) und man erhielt 3,853 g (12,11 mmol) (η^5 -Methylcarboxy-cyclopentadienyl)triscarbonylmethylmolybdän (II) als gelbes Pulver. 0,4598 g (1,445 mmol) (η^5 -Methylcarboxycyclopentadienyl)-triscarbonylmethylmolybdän (II) in 20 ml Dichlormethan wurden bei -20°C mit einer Lösung aus 0,2169 g (1,4453 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 5 ml Dichlormethan langsam versetzt, wobei sich die gelbe Lösung weinrot verfärbte und eine lebhaft

17

Gasentwicklung auftrat. Die Reaktionstemperatur wurde in 30-minütigem Abstand in 5°-Schritten allmählich auf Raumtemperatur erhöht. Anschließend fügte man dem Reaktionsgemisch 25 ml n-Hexan hinzu und engte die Lösung im Vakuum solange ein, bis ein weinrotes Produkt ausfiel. Das restliche Lösungsmittel wurde abpipettiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,443 g (0,9797 mmol, das sind 68 % d.Th.) (η^5 -Methylcarboxycyclopentadienyl)triscarbonylmolybdän(II)triflat (I.7) als weinrotes Pulver. Spektroskopische Daten:

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,12 (m); 5,92 (m); 3,76 (s, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 237,0; 223,4 (CO); 163,7 (Ester); 100,1; 97,6 (Cp); 53,0 (OCH_3)

15

MS (FD): 451 (M^+ , 20 %); 426 ($\text{M}^+ - \text{CO}$)

IR (KBr-Preßling): 3115; 2961; 2075; 1986; 1732; 1290; 1234; 1201; 1008

20

Elementaranalyse:	Gefunden	Berechnet
C	28,97	29,22
H	1,69	1,56
S	7,57	7,09

25

1.6 Synthese von I.8

2,486 g (17,01 mmol) Methylcarboxycyclopentadienylsodium, das wie in 1.5 beschrieben hergestellt wurde, wurden mit 6,675 g (13,70 mmol) $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmf})_3$ in 80 ml DMF versetzt, 3 h zum Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel bis zur Trockene verdampft. Das zurückbleibende braune Öl wurde in 80 ml THF aufgenommen und mit 4,55 g (32,06 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung wie in 1.5 beschrieben. Man erhielt 3,97 g (9,78 mmol; 71 % d.Th.) (η^5 -Methylcarboxycyclopentadienyl)triscarbonylmethylwolfram (II) als gelbes Pulver. 0,763 g (1,879 mmol) (η^5 -Methylcarboxycyclopentadienyl)triscarbonylmethylwolfram (II) in 20 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 0,2679 g (1,785 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 10 ml Dichlormethan langsam versetzt, wobei sich die gelbe Lösung nach weinrot verfärbte und eine lebhaft Gasentwicklung auftrat. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der ziegelrote Rückstand wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 10 ml n-Hexan versetzt. Das Gemisch wurde im Vakuum solange eingeeengt, bis das rote Produkt ausfiel. Das restliche Lösungsmittel wurde von Hand abpipettiert und der

18

zurückbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,710 g (1,315 mmol, das sind 70 % d.Th.) (η^5 -Methylcarboxycyclopentadienyl)triscarbonylwolfram(II)triflat (I.8) als weinrotes Pulver.

5 Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,28 (m); 6,12 (m); 3,84 (s, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 226,1; 217,1 (CO); 163,7 (Ester); 99,3; 95,6;
10 94,6; 53,1 (OCH_3)

MS (FD): 540 (M^+ , 100 %); 512 ($\text{M}^+ - \text{CO}$)

IR (KBr-Preßling): 3115; 2962; 2064; 1989; 1961; 1731; 1294;
15 1234; 1189; 1005

Elementaranalyse:	Gefunden	Berechnet
C	24,12	24,46
H	1,15	1,31
20 S	6,39	5,94

1.7 Synthese von I.9

5,231 g (26,89 mmol) Cyclopentadienylnatrium-1,4-Dioxankomplex
25 wurden mit 6,014 g (100,15 mmol) Ameisensäuremethylester in 60 ml Tetrahydrofuran zum Rückfluß erhitzt. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel und überschüssiger Ameisensäuremethylester destillativ entfernt und der Rückstand mit 150 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 2,70 g (23,26 mmol; 78 %
30 d.Th.) Formylcyclopentadienylnatrium. 0,993 g (8,55 mmol) Formylcyclopentadienylnatrium wurden mit 2,564 g (8,46 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ in 100 ml THF versetzt, 2 h zum Rückfluß erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur mit 2,147 g (8,46 mmol) Iod versetzt. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels
35 wurde das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen (aktiviertes Kieselgel; Dichlormethan) und man erhielt 1,078 g (3,03 mmol; 36 % d.Th.) (η^5 -Formylcyclopentadienyl)triscarbonyliodomolybdän (II) als rotbraunes Pulver. 0,2822 g (0,793 mmol) (η^5 -Formylcyclopentadienyl)triscarbonyliodomolybdän
40 (II) in 20 ml Acetonitril wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 0,2037 g (0,793 mmol) Silbertrifluormethansulfonat in 5 ml Acetonitril versetzt und 4 h zum Rückfluß erhitzt, wobei sich aus der klaren rotbraunen Lösung eine ockerbraune Suspension bildete. Diese wurde über eine mit 2 cm aktiviertem Kieselgel ver-
45 stärkte Fritte (Porosität 3) filtriert. Das rote Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit derselben Menge an n-Hexan versetzt. Das Gemisch wurde im Va-

19

kuum auf 8 ml eingeengt, das restliche Lösungsmittel wurde von Hand abpipettiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,224 g (0,515 mmol, das sind 65 % d.Th.) (η^5 -Formylcyclopentadienyl)biscarbonyl(acetonitrilo)molybdän(II)triflat (I.9) als hellrotes Pulver.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 9,68 (s); 6,11 (m); 5,98 (m); 2,54 (s, CH_3CN)

10

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 244,4 (CO); 187,3 (Formyl); 143,2 (CN); 103,3; 94,6 (Cp); 5,4 (CH_3CN)

MS (FD): 288 (M^+ - OTf)

15

IR (KBr-Preßling): 3091; 3006; 2948; 2313; 1994; 1911; 1688; 1264; 1226; 1168; 1149; 1030

Elementaranalyse:	Gefunden	Berechnet
C	29,88	30,36
H	2,05	1,85
N	4,35	3,22
S	7,28	7,37

20

25 2. Polymerisation

Die Polymerisationen erfolgten ohne Schutzgas.

2.1 Polymerisation in Substanz

30

In einem 250 ml Rundkolben wurden 6 ml Trioxan und 200 μl 1,3-Dioxepan jeweils mit einer Lösung der in der Tabelle 1 aufgeführten Katalysatoren in der entsprechenden Menge in 1 ml Dichlormethan bei 80 °C versetzt. Die Zeit zwischen Zugabe des Katalysators und der einsetzenden Trübung wurde als Induktionszeit gemessen. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohpolymerisat wurde mit einem Mörser zerkleinert und mit 50 ml einer wässrigen 0,2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Dieses Gemisch wurde 16 h lang zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Filterkuchen mit 25 ml Wasser und 25 ml Aceton gewaschen. Der Filterkuchen wurde bei 70 °C 16 h getrocknet. In der nachfolgenden Tabelle sind die gemessenen Induktionszeiten sowie die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen M_n und M_w des erhaltenen Polyoxymethylens, der Polydispersitätsindex ($\text{PDI} = M_w/M_n$) und die Rohaus-

45

20

beuten aufgeführt. Die Molmassen M_n und M_w wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

5 Tabelle 1

Katalysator	Menge [mmol]	Induktionszeit [s]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PDI	Rohausbeute [g]
I.1	0,0254	60	32,4	12,9	2,51	6,34
I.2	0,0208	80	112	-	-	6,45
I.3	0,0289	120	20,7	9,20	2,25	6,20
I.4	0,0232	300	23,2	10,3	2,25	7,16
I.7	0,0086	15	22,4	9,20	2,43	6,61
I.8	0,0100	15	31,3	12,5	2,50	6,14
I.9	0,0284	30	35,0	10,3	3,40	6,63
Vergleich: $\text{MoO}_2(\text{acac})_2^*$	0,0322	45	-	-	-	6,05

* acac = Acetylacetonat

20

2.2 Polymerisation in Substanz

In einen auf 80°C temperierten Rundkolben wurden 6,804 g (75,6 mmol) flüssiges Trioxan gegeben und jeweils mit den in Tabelle 2 aufgeführten Katalysatoren versetzt. Die Zeit zwischen Zugabe des Katalysators und der einsetzenden Trübung wurde als Induktionszeit gemessen. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Wasser abgebrochen. Das erhaltene Polymer wurde abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen, im Trockenschrank 1 bis 2 h bei 70°C getrocknet und seine Ausbeute bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Induktionszeiten, die Reaktionszeiten und die Ausbeuten aufgeführt.

35 Tabelle 2

Versuch Nr.	Katalysator	Menge [mmol]	Induktionszeit [s]	Reaktionszeit [min]	Ausbeute [g]
1	I.1	0,0152	5-10	0,33	5,565
2	I.1	0,0152	5-10	0,5	5,323
3	I.5	0,0180	600	30	5,704

45

2.3 Polymerisation in Lösung in Anwesenheit von Wasser

21

Eine Lösung von 40 bis 50 % Trioxan in 6 ml Formalin-gesättigtem Dichlorethan (Wassergehalt: etwa 0,5 Vol.-%) wird mit 100 µl 1,3-Dioxepan versetzt und auf 80 °C erwärmt. Dem Reaktionsgemisch fügte man jeweils eine Lösung des in Tabelle 3 aufgeführten Katalysators in der entsprechenden Menge in 1 ml Dichlormethan hinzu. Die Zeit zwischen Zugabe des Katalysators und der einsetzenden Trübung wurde als Induktionszeit gemessen. Nach 4 h wurde die Reaktion durch Abkühlen des Reaktionsgemisches unterbrochen. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.1 beschrieben. In Tabelle 3 sind die gemessenen Induktionszeiten sowie die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen des erhaltenen Polyoxymethylens, der Polydispersitätsindex ($PDI = M_w/M_n$) und die Rohausbeuten aufgeführt.

15 Tabelle 3

Katalysator	Menge [mmol]	Induktionszeit [s]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PDI	Rohausbeute [g]
I.1	0,0353	10	10,0	3,3	3,0	2,61
I.2	0,0313	50	9,1	2,8	3,25	2,82
I.7	0,0296	10	20,5	9,6	2,14	2,73
I.8	0,0104	21	11,6	4,9	2,37	2,19
I.9	0,0284	15	13,8	7,1	1,94	1,55
Vergleich: $MoO_2(acac)_2^*$	0,0293	nach 1 min Blaufärbung	-	-	-	-

* acac = Acetylacetonat

30 Wie der Vergleich der Umsetzungen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren und dem aus dem Stand der Technik bekannten $MoO_2(acac)_2$ zeigt, führen die erfindungsgemäßen Katalysatoren zu höheren Ausbeuten. Des Weiteren bleibt die katalytische Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Gegensatz zu $MoO_2(acac)_2$ auch in Gegenwart von Wasser erhalten.

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel I



10

worin

M für Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh oder Ir steht,

15

Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_{(5-u)}\text{R}^1_u$ steht, worin

u für 0 bis 5 steht und

20

R^1 für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, COOR^2 , COR^2 , CN oder NO_2 steht, und

R^2 für H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

25

v für 1 oder 2 steht,

jedes L unabhängig für ein Nitril, CO oder einen durch CO verdrängbaren Liganden steht,

30

w für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht,

z für ein Anion steht, und

35

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

40

Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_{(5-u)}\text{R}^1_u$ steht, worin

R^1 für Methyl, CHO, COCH_3 , COC_2H_5 , COOCH_3 , COOC_2H_5 , CN oder NO_2 steht.

45

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei M für Mo oder W steht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei L unabhängig ausgewählt ist unter Nitrilen, CO, Alkenen, Phosphinen, Aminen, Ethern, Carbonsäureestern, cyclischen Kohlen-säureestern, Epoxiden, Halbacetalen, Acetalen und Nitrover-bindungen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Z für ein Halogenid, Sulfonat der Formel OSO_2R , worin R für Alkyl, teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl oder Aryl steht, Carboxylat, komplexes Borat, komplexes Phosphat, kom-plexes Arsenat oder komplexes Antimonat steht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Z für Chlorid, Acetat, Tri-fluoracetat oder Trifluormethansulfonat steht.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Formaldehydquelle um Formaldehyd, Trioxan oder Paraformaldehyd handelt.

8. Katalysator der Formel Ia



worin

M für Mo oder W steht,

Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^1$ oder $\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^1_2$ steht, worin R^1 für CHO, COCH₃, COOCH₃ oder COOC₂H₅ steht,

L für CO oder CH₃CN steht,

Z für ein Anion steht und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

9. Katalysator nach Anspruch 8, wobei

Cp für einen Cyclopentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^1$ steht, worin R^1 für CHO, COCH₃ oder COOCH₃ steht oder für einen Cyclo-pentadienyl-Liganden $\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^1_2$ steht, worin R^1 für COOC₂H₅ steht.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 8 oder 9, worin Z für Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder Hexafluoroantimonat steht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G2/08 C08G2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	F. EDELMANN, S. TÖFKE, U. BEHRENS: "Übergangsmetall-Fulven-Komplexe" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 309, 1986, page 87-108 XP009012859 page 92	8,9
X	A. CHALOYARD, N. EL MURR: "Synthesis of Ring-Substituted Derivatives of Cyclopentadienyl Tricarbonyl Complexes of Molybdenum and Tungsten" INORGANIC CHEMISTRY, vol. 19, 1980, pages 3217-3220, XP002245656 table I	8,9
A	US 3 457 227 A (KENNEDY CARL D) 22 July 1969 (1969-07-22) the whole document	1-10

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

05/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03745

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 17 20 409 A (CELANESE CORP) 16 June 1971 (1971-06-16) the whole document -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03745

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3457227	A	22-07-1969	NONE	
DE 1720409	A	16-06-1971	AT 276757 B	10-12-1969
			BE 703582 A	07-03-1968
			CH 492748 A	30-06-1970
			DE 1720409 A1	16-06-1971
			ES 344669 A1	16-10-1968
			FR 1536770 A	16-08-1968
			GB 1187233 A	08-04-1970
			IL 28509 A	26-05-1971
			LU 54309 A1	07-12-1967
			NL 6712302 A	18-03-1968
			SE 352645 B	08-01-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/03745

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G2/08 C08G2/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C07F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	F. EDELMANN, S. TÖFKE, U. BEHRENS: "Übergangsmetall-Fulven-Komplexe" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 309, 1986, Seite 87-108 XP009012859 Seite 92	8,9
X	A. CHALOYARD, N. EL MURR: "Synthesis of Ring-Substituted Derivatives of Cyclopentadienyl Tricarbonyl Complexes of Molybdenum and Tungsten" INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 19, 1980, Seiten 3217-3220, XP002245656 Tabelle I	8,9
A	US 3 457 227 A (KENNEDY CARL D) 22. Juli 1969 (1969-07-22) das ganze Dokument	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03745

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 17 20 409 A (CELANESE CORP)</p> <p>16. Juni 1971 (1971-06-16)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03745

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3457227	A	22-07-1969	KEINE	
DE 1720409	A	16-06-1971	AT	276757 B 10-12-1969
			BE	703582 A 07-03-1968
			CH	492748 A 30-06-1970
			DE	1720409 A1 16-06-1971
			ES	344669 A1 16-10-1968
			FR	1536770 A 16-08-1968
			GB	1187233 A 08-04-1970
			IL	28509 A 26-05-1971
			LU	54309 A1 07-12-1967
			NL	6712302 A 18-03-1968
			SE	352645 B 08-01-1973